

SUSPENSION DE CHARGES INORGANIQUES DANS UN POLYESTERPOLYOL ET PROCÉDE DE FABRICATION.

La présente invention concerne une suspension de charge inorganique dans du polyesterpolyol et le procédé de fabrication de cette suspension.

Les polyesters polyols notamment les polyesterdiols sont des matières premières utilisées dans le domaine de la fabrication des polyuréthannes. En effet, ceux-ci sont obtenus par réaction avec un composé comprenant des fonctions isocyanates et des composés comprenant des fonctions hydroxyles tels que les polyesterdiols.

Ces polyesterdiols sont obtenus par réaction entre un composé diol tel qu'un glycol ou un polyesterdiol avec un ou plusieurs diacides selon un procédé classique de fabrication de polyester. Un tel procédé comprend généralement une étape d'estérification suivie d'une étape de polycondensation.

Il est connu que pour modifier certaines propriétés des polyuréthannes, il peut être intéressant d'ajouter des charges de renfort tels que des composés particuliers inorganiques. Il est généralement décrit que ces charges sont ajoutées dans le polyesterdiol ou le composé isocyanate avant de réaliser la réaction conduisant au polyuréthane.

Toutefois, la dispersion des charges dans ces composés qui présente une viscosité relativement élevée est très difficile.

Un des buts de la présente invention est de proposer des suspensions stables de charges inorganiques dans un polyesterdiol permettant de fabriquer des articles polyuréthane dans lesquels la charge inorganique est dispersée de manière homogène permettant d'obtenir de bonnes propriétés et un bon aspect.

A cet effet, l'invention propose une suspension stable comprenant comme milieu liquide un composé polyesterdiol et comme particules dispersées, une charge particulière inorganique à une concentration pondérale comprise entre 0.8 et 8 %.

Selon un autre objet de l'invention, la dispersion stable est obtenue par addition des dites particules dans le milieu réactionnel d'estérification du polyesterpolyol ou dans le milieu réactionnel en début de l'étape de polycondensation.

Ainsi, la charge inorganique peut être ajoutée directement dans le milieu, soit sous forme d'un prémélange avec le diol ou, selon le mode de réalisation préféré de l'invention, sous forme d'un prémélange avec au moins une partie des diacides.

Ainsi, par la mise en œuvre de ce procédé, on obtient une très bonne dispersion et suspension des particules de charge inorganique dans le polyesterdiol et donc une très bonne dispersion dans la mousse polyuréthane qui sera obtenue avec cette suspension.

De plus, le procédé de l'invention, notamment le procédé d'introduction de la charge inorganique sous forme de mélange avec les diacides permet d'obtenir une suspension stable. Il est donc possible avec le procédé de l'invention, de préparer des suspensions à base de polyesterdiol et de les stocker avant leur utilisation pour la fabrication des polyuréthanes.

Ce procédé permet également d'obtenir des dispersions stables à des concentrations en charges inorganiques plus élevées.

Dans le mode de réalisation préféré de l'invention, le mélange de la charge avec les diacides peut être obtenu par mélange des granulés ou poudres de diacides avec les particules de charge inorganique, à température ambiante, par exemple, ou à une température comprise entre la température ambiante et 120°C.

Il est également possible de réaliser un enrobage des particules de charge inorganique avec une partie des diacides. Cet enrobage est obtenu par chauffage du mélange à une température supérieure à la température de fusion ou de ramollissement des diacides.

Dans ce mode de réalisation, l'enrobage des particules de charge inorganique est avantageusement réalisé avec un diacide comprenant un nombre d'atomes de carbone inférieur ou égal à 5 comme l'acide glutarique ou un mélange de diacides contenant un diacide comprenant 5 atomes de carbone ou moins tel que le mélange de diacides appelé AGS,

Comme diols convenables pour l'invention, on peut citer les glycols comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence de 2 à 6 atomes tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le 1, 4 – butanediol, le 1, 5-pentanediol, le 1, 6-hexanediol, le 1, 10 décanediol, le 2, 2-diméthyl-1, 3-propanediol, le 1, 3-propanediol, le dipropylène glycol, le triméthylolpropane, le glycérol, le pentaéarithritol, le diglycérol, la dextrose, le sorbitol, le bisphenol, l'hexyleneglycol ou équivalents. Ces diols peuvent également être utilisés en mélange.

Comme exemple d'acides dicarboxyliques, on peut citer les diacides aliphatiques tels que l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide pénélique, les acides aromatiques tels que les acides phtaliques, isophtalique, téréphtalique, naphthénique. Les acides aliphatiques insaturés tels que l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique. Ces diacides peuvent être utilisés individuellement ou en mélange.

Selon encore un mode de réalisation préféré de l'invention, les diacides utilisés pour la formation du polyesterdiol sont, avantageusement, constitués par un mélange d'acide adipique et de mélange de diacides appelés AGS obtenu comme sous-produit dans le procédé de fabrication de l'acide adipique par oxydation du cyclohexanol et/ou de la cyclohexanone et qui comprend de l'acide adipique, de l'acide succinique et de l'acide glutarique.

On peut également utiliser des dérivés de ces diacides tels que les diesters comprenant de 1 à 4 atomes de carbone pour le reste provenant de l'alcool, les anhydrides d'acide, les chlorures d'acide.

Selon l'invention, les dispersions de polyesterdiols contenant une charge inorganique sont obtenues selon un procédé comprenant deux étapes, une première étape d'estérification et une seconde de polycondensation.

L'étape d'estérification est réalisée en mélangeant les diacides avec des diols, par exemple un mélange d'éthylène glycol et diéthylène glycol avec un rapport molaire diol/diacide compris entre 1,2 et 1,5.

La température de réaction dans cette première étape est augmentée progressivement au cours de l'avancement de la réaction. A titre d'exemple, le début de la réaction est effectué à une température de 160 °C pour arriver à une température de 220°C en fin de réaction.

Selon l'invention, les diacides sont avantageusement ajoutés en mélange avec la charge inorganique, comme décrit précédemment.

La seconde étape de polycondensation est mise en œuvre avec addition d'un catalyseur tel que le titanate de tétrabutyle (TBT), par exemple, avec une concentration pondérale comprise entre 0,001 % et 0,010 % par rapport au poids de diacides engagés. La température de polymérisation est de 200 °C sous une pression comprise entre 10 et 20 mbar.

Le polyesterdiol obtenu est caractérisé par l'indice d'hydroxyle (I_{OH}) correspondant au nombre de mg de potasse par gramme de polyol pour transformer les fonctions hydroxyles en alcoolate et l'indice d'acide (I_A) qui représente le nombre de mg de KOH nécessaire pour neutraliser 1 g de polyol.

Le polyesterdiol est également caractérisé par la viscosité ainsi que par son poids moléculaire.

Ainsi, la polyesterpolyol a avantageusement un poids moléculaire en nombre compris entre 5000 et 8000, de préférence entre 6000 et 7000.

D'autres avantages, détails de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés uniquement à titre indicatif.

Exemple comparatif 1

- 5 Des suspensions de silices commercialisées par la société RHODIA sous les noms commerciaux indiqués dans le tableau 1 ci-dessous et présentant les propriétés principales indiquées, sont préparées par addition de la silice dans un polyesterdiol de poids moléculaire de 7000 environ. La dispersion de la silice est obtenue à l'aide d'un mélangeur mécanique de type ULTRA-TURRAX pendant environ 5 minutes.

Tableau 1

Silice	surface spécifique BET (m ² /g)	dimension des particules (nm)
Tixosil 365	147.9	45-50
Aerosil 200	200	12

10

Les caractéristiques des suspensions obtenues sont rassemblées dans le tableau 2 ci-dessous

Table 2

<i>Ex</i>	<i>Polyol</i>	<i>Viscosité (mPa.s)</i> (mesurée 34°C et avec un couple de 20 rpm)
1a	pas de silice	5,100
1b	silice T 365 (0.65 % en poids)	> 10,000
1c	silice A200 (0.65 % en poids)	le mélange ne coule pas pour des températures inférieures à 70°C

- 15 Les suspensions 1a et 1b sont utilisées pour fabriquer des mousses polyuréthannes selon la formulation décrite dans le tableau 3 ci-dessous :

Table 3.

Composants	quantité en poids (g)
polyol	100
extenseur de chaîne	14
agent formateur de mousse	0.1
silice	5
catalyseur	1.2
tensio-actif	0.2
prépolymère diisocyanate	129.3
rapport molaire NCO/OH	1.12

5 Les mousses obtenues avec ces suspensions ne sont pas convenables car la silice forme des agrégats détériorant les propriétés de la mousse.

Exemple 2 :

10 Une suspension de silice dans un polyesterdiol conforme à l'invention est obtenue selon le mode opératoire suivant :

Dans une première étape de l'acide adipique mélangé avec 6 % de silice commercialisée par la société RHODIA sous la dénomination commerciale TIXOSIL T365 est ajouté à un mélange d'éthylène glycol (MEG) et de diéthylène glycol (DEG) contenant 70% en poids de MEG.

15 Le rapport molaire entre les alcools et le diacide est compris entre 1,2 et 1,5.

La réaction est réalisée en chauffant le mélange à 160°C pendant 1 heure puis en élevant la température par palier de 15°C jusqu'à 215°C. Cette réaction est réalisée sous atmosphère inerte, par exemple d'azote.

20 L'esterifiat obtenu est polycondensé dans une seconde étape après addition de titanate de tétrabutyle (TBT) à une concentration en poids de 0,003% par rapport à la quantité de diacides ajoutée.

La polymérisation est réalisée à 200 °C sous pression réduite de 15-18 mbar.

Le polyesterpolyol obtenu est caractérisé par l'indice OH (I_{OH}), l'indice d'acide (I_A) et la viscosité comme indiqué ci-dessous :

- ADOH/SiO₂ (rapport massique): 94/06
- MEG/DEG (rapport molaire): 70/30
- 5 ➤ I_{OH} de 55.86 mg de KOH/g de polyol,
- I_A de 0.43 mg de KOH/g de polyol
- Une viscosité de 6500 mPa.s à 34°C.

La suspension ainsi obtenue est stable et ne présente aucune décantation après 5 jours de stockage à 70°C.

- 10 Elle peut être utilisée comme composants pour la fabrication de polyuréthane selon les procédés habituels de fabrication de polyuréthane.

A titre d'exemple, on décrit ci-dessous l'utilisation de cette suspension pour la réalisation d'une mousse polyuréthane de faible densité.

- 15 Les mousses polyuréthane ont été obtenues en mettant en œuvre les composés et proportions indiqués dans le tableau 4 ci-dessous.

TABLEAU 4

Produits	Proportion (g)
Polyol	100
Extenseur de chaîne (Ethylène glycol)	8.83
Eau	1.23
catalyseurs	2.6
Tensio actif	1.3
Prépolymère isocyanate	167
Rapport molaire NCO/OH	1.25

Les propriétés des mousses obtenues sont :

- 20 ➤ Densité : $0.21 \pm 0.01 \text{ g/cm}^3$
- Dureté (Ascher C) : 49 ± 1
- Contrainte à la rupture en traction : $26.6 \pm 1.1 \text{ kg/cm}^2$

- Allongement à la rupture : $280 \pm 8 \%$
- Résistance à la propagation de la déchirure : $2.34 \pm 0.17 \text{ kg/cm}$
- Résistance à la déchirure : $9.9 \pm 0.5 \text{ kg/cm}$
- Résistance à la déformation (compression set) : $3.8 \pm 0.4\%$

5

Les propriétés de la mousse sont déterminées selon les méthodes indiquées ci-dessous :

- La densité appelée également densité apparente est déterminée selon la norme ASTM D3574(A), (Cellular plastics and rubbers – Determination of apparent density correspondant à la norme ISO 845).
- La dureté est déterminée selon la norme NBR 14455 (Ascher C) (Cellular materials, materials for soles and parts of shoes correspondant à la norme DIN 53543).
- La résistance à la déchirure de la mousse est déterminée selon la norme ASTM D 3574 (F).
- L'allongement à la rupture est déterminée selon la norme ASTM D 412 (C) .
- La contrainte à la rupture en traction est déterminée selon la norme ASTM D 412
- Le retrait au cours du moulage est mesuré selon la norme SATRA TM 70 (Heat shrinkage of cellular soiling).
- Déformation permanente sous charge (Compression set) est déterminée selon la norme ASTM D 395 (B) (Flexible cellular polymeric materials correspondant à la norme ISO 1856).

Exemple 3 :

- L'exemple 2 est répété mais en utilisant un mélange diacides/silice contenant de l'acide adipique, 6 % en poids d'un mélange de diacides dénommés AGS et 6 % en poids de silice. Le mélange utilisé dans l'exemple 3 est obtenu par mélange mécanique des trois composants.

Les caractéristiques de la suspension de polyesterdiol obtenue sont :

- ADOH/SiO₂/AGS (rapport massique): 88/06/06
 - MEG/DEG (rapport molaire): 70/30
 - I_{OH} : 51.8 mg de KOH/g polyol
 - I_A : 0.70mg de KOH/g polyol
 - Viscosité : 10850 mPa.s à 34°C
- Cette suspension est stable et ne présente pas de décantation après 5 jours de stockage à une température de 70°C.

Comme pour l'exemple 2, une mousse polyuréthane de faible densité a été fabriquée selon le mode opératoire et les proportions donnés dans l'exemple 2.

la mousse obtenue présente les caractéristiques suivantes :

Densité : $0,20 \pm 0.01 \text{g/cm}^3$

5 Dureté (Ascher C) : 56 ± 2 (Manual)/ 52 ± 2 (Norm)

Contrainte à la rupture en traction : $23.00 \pm 1.70 \text{kg/cm}^2$

Allongement à la rupture : $293 \pm 23\%$

Résistance à la propagation de la déchirure : $2.83 \pm 0.34 \text{Kg/cm}$

Résistance à la déchirure : $10,1 \pm 0.7 \text{ kg/cm}$

10 Résistance à la déformation (compression set) : $5.6 \pm 0.8\%$

Revendications

1. Suspension stable comprenant un polyesterdiol et une charge particulaire inorganique à une concentration pondérale comprise entre 0.8 % et 8 %.
2. Procédé de fabrication d'une suspension selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'elle est obtenue par réaction d'un composé diol avec un diacide, dans une première étape d'esterification, et polycondensation de l'hydroxyester obtenu jusqu'à un degré de polymérisation désirée, et en ce que la charge inorganique est dispersée dans le milieu réactionnel d'esterification ou le milieu réactionnel de polycondensation.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la charge inorganique est pré mélangé avec le diol avant addition dans l'étape d'esterification.
4. Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que la charge inorganique est pré mélangé avec le ou les diacides avant addition dans l'étape d'estérification.
5. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que la charge inorganique est choisie dans le groupe comprenant les aluminosilicates, les silices, les oxydes de titane, le talc, le carbonate de calcium.
6. Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que la charge inorganique est une silice de précipitation.
7. Procédé selon l'une des revendications 2 à 4, caractérisé en ce que le diacide est choisi dans le groupe comprenant les diacides aliphatiques tels que l'acide adipique, l'acide succinique, l'acide glutarique, l'acide subérique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide pénélique, les acides aromatiques tels que les acides phtaliques, isophtalique, téréphtalique, naphténique, les acides aliphatiques insaturés tels que l'acide maléique, l'acide fumarique, l'acide itaconique.
8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que le diacide est choisi dans le groupe comprenant l'acide adipique, un mélange acide adipique/AGS.
9. Procédé selon l'une des revendications 2 à 8, caractérisé en ce que le diol est choisi dans le groupe comprenant les glycols comprenant de 2 à 10 atomes de carbone, de préférence

de 2 à 6 atomes tels que l'éthylène glycol, le diéthylène glycol, le 1, 4 – butanediol, le 1, 5-pentanediol, le 1, 6-hexanediol, le 1, 10 décanediol, le 2, 2-diméthyl-1, 3-propanediol, le 1, 3-propanediol, le dipropylène glycol, le triméthylolpropane, le clycérol, le pentaéarithritol, le diglycérol, la dextrose, le sorbitol ou équivalents.

5

10. Procédé selon l'une des revendications 2 à 9, caractérisé en ce que le polyesterdiol a un poids moléculaire en nombre compris entre 5000 et 8000.

11. Utilisation de suspension de charge inorganique dans un polyesterdiol obtenue selon le procédé selon l'une des revendications 2 à 10, pour la fabrication de polyuréthane.

10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR2004/002053

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08G18/66 C08G18/42 C08G63/16 C08K3/36 C08G63/78
C08L67/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the International search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 210 127 A (MECKEL WALTER ET AL) 11 May 1993 (1993-05-11) example 1	1
X	DE 101 38 568 A (ARTEVA TECH SARL) 6 March 2003 (2003-03-06) paragraphs '0017!', '0022!; claims 1,3	1-3,7,9, 10
X	US 4 960 915 A (THIELE ULRICH) 2 October 1990 (1990-10-02) column 2, lines 64-68; claim 1; example 1	1-3,5,7, 9,10
X	EP 1 186 628 A (DEGUSSA) 13 March 2002 (2002-03-13) claim 1; example 2	1-3,5,7, 9,10
X	EP 0 506 033 A (DIAFOIL HOECHST CO LTD) 30 September 1992 (1992-09-30) example 1	1-3,5-7, 10

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 January 2005

Date of mailing of the international search report

28/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lanz, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR2004/002053

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
US 5210127	A	11-05-1993	DE	4135475 A1	29-04-1993
			DE	4209709 A1	30-09-1993
			CA	2081542 A1	29-04-1993
			EP	0539802 A1	05-05-1993
			JP	5230163 A	07-09-1993
			MX	9205999 A1	01-05-1993
DE 10138568	A	06-03-2003	DE	10138568 A1	06-03-2003
US 4960915	A	02-10-1990	DE	3814022 A1	09-11-1989
			DE	58906923 D1	24-03-1994
			EP	0339378 A2	02-11-1989
			ES	2049770 T3	01-05-1994
			KR	133673 B1	21-04-1998
EP 1186628	A	13-03-2002	JP	2002080573 A	19-03-2002
			EP	1186628 A2	13-03-2002
EP 0506033	A	30-09-1992	JP	2056014 C	23-05-1996
			JP	4298539 A	22-10-1992
			JP	7078134 B	23-08-1995
			CA	2063875 A1	29-09-1992
			DE	69221519 D1	18-09-1997
			DE	69221519 T2	19-03-1998
			EP	0506033 A1	30-09-1992
			KR	196770 B1	15-06-1999
			MX	9201389 A1	30-10-1992
			US	5318833 A	07-06-1994

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/002053

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C08G18/66 C08G18/42 C08G63/16 C08K3/36 C08G63/78
C08L67/02

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08G C08K C08L

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 210 127 A (MECKEL WALTER ET AL) 11 mai 1993 (1993-05-11) exemple 1	1
X	DE 101 38 568 A (ARTEVA TECH SARL) 6 mars 2003 (2003-03-06) alinéas '0017!', '0022!; revendications 1,3	1-3,7,9, 10
X	US 4 960 915 A (THIELE ULRICH) 2 octobre 1990 (1990-10-02) colonne 2, ligne 64-68; revendication 1; exemple 1	1-3,5,7, 9,10
X	EP 1 186 628 A (DEGUSSA) 13 mars 2002 (2002-03-13) revendication 1; exemple 2	1-3,5,7, 9,10
	-/-	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

10 janvier 2005

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

28/01/2005

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lanz, S

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/FR2004/002053

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 506 033 A (DIAFOIL HOECHST CO LTD) 30 septembre 1992 (1992-09-30) exemple 1 -----	1-3,5-7, 10

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5210127	A	11-05-1993	DE 4135475 A1	29-04-1993
			DE 4209709 A1	30-09-1993
			CA 2081542 A1	29-04-1993
			EP 0539802 A1	05-05-1993
			JP 5230163 A	07-09-1993
			MX 9205999 A1	01-05-1993
DE 10138568	A	06-03-2003	DE 10138568 A1	06-03-2003
US 4960915	A	02-10-1990	DE 3814022 A1	09-11-1989
			DE 58906923 D1	24-03-1994
			EP 0339378 A2	02-11-1989
			ES 2049770 T3	01-05-1994
			KR 133673 B1	21-04-1998
EP 1186628	A	13-03-2002	JP 2002080573 A	19-03-2002
			EP 1186628 A2	13-03-2002
EP 0506033	A	30-09-1992	JP 2056014 C	23-05-1996
			JP 4298539 A	22-10-1992
			JP 7078134 B	23-08-1995
			CA 2063875 A1	29-09-1992
			DE 69221519 D1	18-09-1997
			DE 69221519 T2	19-03-1998
			EP 0506033 A1	30-09-1992
			KR 196770 B1	15-06-1999
			MX 9201389 A1	30-10-1992
			US 5318833 A	07-06-1994